

# ĐÁNH GIÁ DIỄN BIẾN VÀ PHÂN TÍCH NGUỒN GỐC BẢN CHẤT HOÁ HỌC NƯỚC MƯA TỪ NINH BÌNH TRỞ RA

Nguyễn Hồng Khánh

*Viện Công nghệ Môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

## ĐẶT VẤN ĐỀ

Đánh giá nguồn gốc và bản chất hoá học nước mưa là những mục tiêu quan trọng nhất trong nghiên cứu hoặc đánh giá diễn biến mưa axit. Các phân bố theo không gian và thời gian là những căn cứ để đánh giá. Đề tài “Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng, dự báo xu thế diễn biến và đề xuất các giải pháp kiểm soát mưa axit ở Bắc Bộ Việt Nam” là đề tài độc lập cấp Nhà nước được triển khai từ năm 2000-2002 với 3 mục tiêu trong đó mục tiêu 1 là đưa ra phương pháp đánh giá và đánh giá hiện trạng tình hình mưa axit hiện nay ở các tỉnh phía Bắc. Đề tài đã được nghiệm thu vào tháng 5 năm 2003 với kết quả đánh giá xuất sắc.

Nguồn số liệu được sử dụng để phân tích là số liệu thực đo của kết quả nghiên cứu thiết lập hệ thống trạm giám sát mưa axit bao gồm 7 trạm có khả năng bao phủ toàn bộ lãnh thổ nghiên cứu - phần miền Bắc từ Ninh Bình trở ra) là: Hà Đông, Lạng Sơn, Bãi Cháy, Bắc Quang, Yên Bái, Cúc Phương và Mộc Châu. Nghiên cứu diễn biến pH và thành phần hoá học nước mưa được triển khai 2 năm, bắt đầu từ ngày 1/VIII/2000 đến ngày 20/XII/2001.

## PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### LẤY MẪU

#### Thu gom mẫu

- Mỗi trạm trong hệ thống đều sử dụng một thiết bị lấy mẫu bán tự động bao gồm 8 cốc thu mẫu, cho phép thu mẫu tự động khi có mưa. Phụ thuộc vào lượng mưa và thời gian mưa, số lượng mẫu thu được trong 1 trận mưa tối thiểu là 1 mẫu và tối đa là 8 mẫu. Dung tích tối đa cho một lọ/mẫu là 6ml

- Một trận mưa được định nghĩa là thời gian mưa liên tục. Khoảng cách giữa hai trận mưa được tính là thời gian ngừng mưa trong 30 phút, thời gian mưa tiếp sau đó được tính là trận mưa kế tiếp.

- Ngày mưa được tính là ngày có mưa trong khoảng thời gian từ 0h đến 24h. Một trận mưa kéo dài hơn 24h được tính là 2 ngày mưa, trận mưa kéo dài hơn 48h được tính là 3 ngày mưa.

#### Chất lượng mẫu thu gom

- Mức sai khác giữa lượng mưa theo vũ kế và lượng mưa tính từ mẫu mưa trận là tỷ lệ được tính như sau:

$$\frac{(\text{Tổng lượng mưa theo vũ kế} - \text{Tổng lượng mưa từ mẫu mưa trận}) \times 100}{(\text{Tổng lượng mưa theo vũ kế} + \text{Tổng lượng mưa từ mẫu mưa trận})}$$

- Đánh giá chất lượng mẫu thu gom là tỷ lệ mẫu được phân tích ở phòng thí nghiệm và tổng số mẫu thu gom được theo báo biểu từ các trạm gửi về.

### CÁC THÔNG SỐ GIÁM SÁT

Các thông số giám sát bao gồm: pH, Độ dẫn (EC),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### PHƯƠNG PHÁP ĐO VÀ PHÂN TÍCH

Các phương pháp đo đạc và phân tích sử dụng để phân tích mẫu theo TCVN-1995. Trong trường hợp tiêu chuẩn Việt nam chưa có thì sử dụng các tiêu chuẩn Mỹ là ASTM. Trong đó pH và EC được đo ngay tại trạm, các thông số còn lại được phân tích tại phòng thí nghiệm trên thiết bị sắc ký ion (IC). Do không có tiêu chuẩn riêng cho phân tích nước mưa trên IC, qui trình phân tích trên IC được xây dựng ở phòng thí nghiệm dựa vào các tiêu chuẩn phân tích nước mặt của Mỹ (Standard Methods và ASTM).

### XỬ LÝ SỐ LIỆU

#### Nồng độ ion $\text{H}^+$ và nồng độ các ion có trong mẫu nước mưa

Tính toán nồng độ ion  $\text{H}^+$  theo pH cho từng mẫu, từ đó tính trung bình cho trận, cho tháng, mùa theo lượng mưa. Trong số liệu hoá nước mưa cần phải loại trừ phần ion có nguồn gốc biển (non-seasalt)-nss [6].

### KIỂM TRA ĐỘ CHÍNH XÁC CỦA SỐ LIỆU PHÂN TÍCH

Để loại bỏ kết quả không hợp lý, số liệu được đánh giá thông qua 2 giá trị

- Cân bằng cation và anion ( $R_1$ ),
- So sánh giữa độ dẫn điện đo và độ dẫn điện tính toán ( $R_2$ ).

Khi pH lớn hơn 6 và  $R_1$  là lớn hơn 0, nồng độ  $\text{HCO}_3^-$  cần được xác định để đưa vào tính toán  $R_1$  và  $R_2$ . Tại phòng thí nghiệm, giá trị pH được đo lại cho các mẫu nước mưa trước khi phân tích, giá trị pH này được dùng để tính toán  $\text{HCO}_3^-$  và các giá trị  $R_1$  và  $R_2$ .

#### Cân bằng cation và anion

Tính toán cân bằng cation và anion theo đương lượng tổng các cation, anion.

#### So sánh giữa độ dẫn điện đo và độ dẫn điện tính toán

Tại hiện trường máy đo độ dẫn điện không tự động chuyển về  $25^\circ\text{C}$  nên cần tính toán độ dẫn điện ở  $25^\circ\text{C}$  từ độ dẫn điện hiện trường theo công thức ở [6]. Tiêu chuẩn đạt của giá trị  $R_1$  và  $R_2$  cho ở bảng 1. Nếu không đáp ứng, thì phân tích phải lặp lại.

Bảng 1. Tiêu chuẩn cho  $R_1$  và  $R_2$

$(C + A)$ , ( $\mu\text{eq/L}$ )	$R_1$ , %	$\Lambda_{\text{do}}$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	$R_2$ , %
< 50	$\pm 30$	< 5	$\pm 20$
50-100	$\pm 15$	5 - 30	$\pm 13$
> 100	$\pm 8$	> 30	$\pm 9$

### Quan hệ giữa pH và thành phần hoá học nước mưa

Sử dụng hệ số tương quan để xác định mức độ quan hệ của 2 tập số liệu X và Y. Ở đây X, và Y là các tập số liệu phân tích thành phần hoá học nước mưa của 1 trạm, mỗi thành phần nước mưa có một tập số liệu. Các tương quan được xác định để tính toán ở đây là:

- Tỷ lệ  $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-} > 1$ , cho thấy thành phần gây axit nước mưa chủ yếu là  $\text{NO}_3^-$  còn khi tỷ lệ này  $< 1$  thì ngược lại, thành phần gây axit nước mưa chủ yếu là  $\text{SO}_4^{2-}$ .

- Tỷ lệ  $\text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+} > 1$ , cho thấy thành phần trung hoà axit nước mưa, làm tăng giá trị pH chủ yếu là  $\text{NH}_4^+$ , ngược lại tỷ lệ này  $< 1$ , thành phần trung hoà axit nước mưa chủ yếu là  $\text{SO}_4^{2-}$ .

- Đối với tỷ lệ  $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ , axit được trung hoà tức là khi tỷ lệ này lớn, thì giá trị pH cũng lớn.

### KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### SỐ LIỆU

##### Tình hình thu mẫu

Từ tháng VIII/2000 - XII/2001, với tổng số **1385 trận mưa** của **405 ngày mưa** tại 7 trạm đã lấy được **7432 mẫu** nước mưa. Tình hình số liệu theo mùa (đông và hạ) như bảng dưới đây.

Bảng 2. Tình hình số liệu của 7 trạm

Mùa/năm	Đơn vị	Hà Đông	Lạng Sơn	Bãi Cháy	Bắc Quang	Yên Bái	Cúc Phương	Mộc Châu
<b>1/8/2000 → 30/9/2000</b>								
Số ngày mưa	ngày	21	17	30	36	19	20	23
Số trận mưa lấy mẫu	trận	27	21	39	62	22	31	34
Số mẫu	mẫu	136	81	229	284	99	165	149
Tổng mưa tháng	mm	307,0	132,5	708,9	1155,9	349,1	756,5	280,9
Tổng mưa theo BKT-1	mm	311,7	133,9	729,6	1284,5	357,7	716,4	405,8
<b>1/10/2000 → 31/3/2001</b>								
Số ngày mưa	ngày	45	33	24	60	49	51	39
Số trận mưa lấy mẫu	trận	24	18	22	28	11	23	18
Số mẫu	mẫu	146	130	116	238	204	184	85
Tổng mưa tháng	mm	424,9	367,5	394,8	796,1	322,7	302,2	260,6
Tổng mưa theo BKT-1	mm	418,9	344,6	421,4	741,4	408,8	306,6	303,8
<b>1/4/2001 → 30/9/2001</b>								
Số ngày mưa	ngày	95	71	76	99	87	81	88
Số trận mưa lấy mẫu	trận	119	77	83	119	104	102	107
Số mẫu	mẫu	506	422	536	704	508	487	601
Tổng mưa tháng	mm	1969,6	1124,6	1666,2	3021,3	1272,2	1269,4	1339,1
Tổng mưa theo BKT-1	mm	1962,7	1242,2	1728,6	3040,8	1449,0	1242,2	1474,8

1/10/2001 → 31/12/2001								
Số ngày mưa	ngày	24	18	22	28	11	23	18
Số trận mưa lấy mẫu	trận	33	18	18	28	12	20	14
Số mẫu	mẫu	99	83	111	129	63	132	74
Tổng mưa tháng	mm	277,6	174,9	250,3	933,5	207,0	327,8	154,6
Tổng mưa theo BKT-1	mm	279,1	177,5	289,6	941,0	214,4	359,8	164,5
Mức sai khác giữa lượng mưa mẫu và vũ kế	%	+0,11	-2,67	-2,41	-0,85	-6,09	+0,59	-7,16

**Ghi chú:** Dấu (-) lượng mưa mẫu nhỏ hơn lượng mưa theo vũ ký; Dấu (+) lượng mưa mẫu lớn hơn lượng mưa theo vũ ký

*Đánh giá về lượng mưa*, khu vực có lượng mưa lớn nhất là Bắc Quang, trong thời gian 17 tháng với lượng mưa khoảng 6.000 mm, lớn gấp hơn 3 lần khu vực có mưa nhỏ nhất là Lạng Sơn và gấp 2 đến 2,5 lần mưa ở các khu vực khác. *Đánh giá chất lượng thu gom mẫu*, trong tổng số 7432 mẫu, số mẫu được phân tích là 6701 mẫu, và 731 mẫu không được phân tích do lượng mẫu quá ít. Tổng hợp, chất lượng mẫu thu gom đạt là 90,2%.

#### *Kiểm tra tính hợp lý của số liệu phân tích*

Sau khi tính toán  $R_1$  và  $R_2$ , số liệu đạt tiêu chuẩn chấp nhận được chiếm 82,5% số mẫu phân tích và chiếm 74,4% số mẫu thu gom. Trạm có tỷ lệ số liệu mẫu phân tích đạt tiêu chuẩn so với lượng mẫu phân tích lớn nhất là trạm Cúc phương (89%), và nhỏ nhất là trạm Hà Đông (73,6%).

*Bảng 3 Đánh giá chất lượng thu gom mẫu và tính hợp lệ số liệu*

tt	Trạm	Số mẫu thu gom	Số mẫu phân tích	Số mẫu không phân tích	Tỷ lệ mẫu phân tích (%)	Số mẫu đạt yêu cầu theo phân tích					
						R1	%	R2	%	R1&R2	%
1	Hà Đông	1055	887	168	84,1	763	86,0	737	83,1	653	73,6
2	Lạng Sơn	845	716	129	84,7	636	88,8	655	91,5	628	87,7
3	Bãi Cháy	1088	992	96	91,2	838	84,5	890	89,7	809	81,6
4	Bắc Quang	1443	1355	88	93,9	1205	88,9	1212	89,4	1152	85,0
5	Yên Bái	945	874	71	92,5	753	86,2	784	89,7	710	81,2
6	Cúc Phương	1056	968	88	91,7	873	90,2	909	93,9	862	89,0
7	Mộc Châu	1000	909	91	90,9	799	87,9	774	85,1	716	78,8
	<b>Tổng cộng</b>	<b>7432</b>	<b>6701</b>	<b>731</b>	<b>90,2</b>	<b>5867</b>	<b>87,6</b>	<b>5961</b>	<b>89,0</b>	<b>5530</b>	<b>82,5</b>

## **PHÂN TÍCH BẢN CHẤT NƯỚC MƯA THEO THÀNH PHẦN HOÁ HỌC**

### *Hệ số tương quan*

Hai ion  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  là hai ion có quan hệ chặt nhất với ion  $H^+$ . Bên cạnh đó các cation  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  có liên hệ chặt với các ion  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Ví dụ trạm Bắc Quang là trạm có hệ số quan hệ giữa  $H^+$  và các ion  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  gần về 1 nhất, có nghĩa là mối quan hệ giữa  $H^+$  và các ion  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  chặt nhất, chứng tỏ có sự mật của hai ion này trong nước mưa gây ảnh hưởng mạnh mẽ đến nồng độ  $H^+$  và làm thay đổi giá trị pH.

Bảng 4. Kết quả hệ số tương quan giữa các ion ở trạm Bắc Quang

Bắc Quang	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	A	B	C
H <sup>+</sup>	0,751	0,656	0,272	0,206	0,461	0,533	0,299	0,152	0,272	0,659	0,532	0,605
EC		0,962	0,686	0,580	0,888	0,888	0,741	0,516	0,688	0,961	0,887	0,959
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			0,656	0,527	0,895	0,945	0,764	0,481	0,684	1,000	0,945	0,981
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				0,545	0,763	0,618	0,791	0,533	0,733	0,652	0,618	0,791
Cl <sup>-</sup>					0,641	0,450	0,608	0,761	0,669	0,518	0,451	0,562
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>						0,810	0,762	0,587	0,737	0,892	0,810	0,925
Ca <sup>2+</sup>							0,767	0,394	0,638	0,946	1,000	0,928
Mg <sup>2+</sup>								0,549	0,707	0,760	0,767	0,822
Na <sup>+</sup>									0,632	0,469	0,396	0,519
K <sup>+</sup>										0,679	0,638	0,741
A											0,946	0,980
B												0,928

**Ghi chú:** A = nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B = nss-Ca<sup>2+</sup>, C = nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**Các thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa**

Tỷ lệ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>, (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + nss-Ca<sup>2+</sup>)/(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) xác định các thành phần làm thay đổi giá trị pH nước mưa.

Bảng 5. Tỷ lệ nồng độ đương lượng thành phần hoá học nước mưa ở 7 trạm

Trạm	Năm 2001				Mùa mưa năm 2001				Mùa khô năm 2001			
	pH	A	B	C	pH	A	B	C	pH	A	B	C
Hà Đông	5,47	0,48	1,68	1,28	5,75	0,57	1,84	1,45	4,87	0,38	1,45	1,06
Lạng Sơn	5,33	0,31	0,54	1,53	5,30	0,39	0,61	1,75	5,41	0,24	0,45	1,30
Bãi Cháy	5,03	0,25	0,97	1,13	5,63	0,38	1,07	1,63	4,41	0,16	0,81	0,73
Bắc Quang	5,37	0,44	1,87	1,16	5,50	0,52	1,70	1,20	5,14	0,33	2,29	1,09
Yên Bái	4,87	0,29	1,52	1,03	4,94	0,31	1,51	1,05	4,62	0,24	1,56	0,98
Cúc Phương	5,07	0,41	1,15	1,21	5,07	0,41	1,14	1,23	4,75	0,39	1,19	1,18
Mộc Châu	5,45	0,31	0,89	1,24	5,50	0,36	0,74	1,36	5,21	0,20	2,00	0,92

**Ghi chú:** A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / nss-Ca<sup>2+</sup>, C = (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + nss-Ca<sup>2+</sup>) / (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

**Nhận xét:**

- Tỷ lệ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ở tất cả các trạm đều nhỏ chứng tỏ thành phần chính làm giảm giá trị pH nước mưa là SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do các phát thải khác ngoài nguồn biển.

- Xét hai cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và Ca<sup>2+</sup> ở các trạm tương đối bằng nhau, tuy nhiên vào từng mùa, tỷ lệ của chúng cũng khác nhau.

- ◆ Các trạm Bãi Cháy, Cúc Phương: hai cation tương đối bằng nhau;
- ◆ Các trạm Hà Đông, Bắc Quang, Yên Bái cation trung hoà chính là NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,
- ◆ Trạm Lạng Sơn cation trung hoà là Ca<sup>2+</sup>.
- ◆ Trạm Mộc Châu, cation trung hoà mùa mưa là Ca<sup>2+</sup>, mùa khô là NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

- Nhìn chung, nồng độ đương lượng thành phần cation (thành phần trung hoà axit) lớn hơn nồng độ đương lượng thành phần anion (thành phần gây axit nước mưa), điều này giải thích giá trị pH thấp còn phụ thuộc nhiều vào các thành phần khác. Hai trạm có tỷ lệ  $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$  nhỏ nhất là Yên Bái và Bãi Cháy cũng là hai trạm có giá trị pH trung bình nhỏ nhất do đó nồng độ ion  $\text{H}^+$  cao nhất là hợp lý.

### Diễn biến hiện trạng và xu thế

#### Diễn biến theo không gian

Kết quả nghiên cứu diễn biến thành phần hoá học nước mưa ở Bắc bộ cho thấy tất cả các khu vực thuộc Bắc bộ đã xuất hiện mưa axit với tần suất khác nhau. Mùa khô, tất cả các trạm nghiên cứu đều có  $\text{pH} < 5,6$  trong đó có tới 5/7 trạm có giá trị pH trung bình tháng nhỏ hơn 5. Mùa mưa, tuy không có trạm nào có giá trị pH trung bình tháng nhỏ hơn 5 nhưng giá trị pH đều  $< 5,6$  (trừ trạm Hà Đông). Bảng dưới đây là nồng độ tổng ion trung bình trong một trận mưa theo đơn vị mg/L và  $\mu\text{eq/L}$ .

Bảng 6. Nồng độ tổng lượng ion trung bình trong một trận mưa

	Hà Đông		Lạng Sơn		Bãi Cháy		Bắc Quang		Yên Bái		Cúc Phương		Mộc Châu	
	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$	mg/L	$\mu\text{eq/L}$
Trung bình	5,46	160,90	7,33	207,09	5,57	165,31	3,57	107,02	5,18	164,45	5,78	174,21	3,16	94,91
Mùa mưa	4,48	130,69	6,55	183,46	5,28	155,81	3,32	96,96	4,94	155,05	5,40	162,94	3,02	90,98
Mùa khô	17,86	534,68	12,45	356,23	10,29	311,71	5,36	168,35	10,65	349,30	8,87	265,78	5,58	165,13

Các kết quả cho thấy:

- Yên Bái, Bãi Cháy, Bắc Quang là những khu vực xuất hiện mưa axit cao (đặc biệt là trạm Yên Bái). Tại Yên Bái số trận mưa axit xuất hiện ở tất cả các tháng trong năm. Bãi Cháy lại là khu vực xuất hiện mưa axit nhiều nhất vào mùa khô, trong khi mùa mưa, số trận mưa axit lại chiếm tỷ lệ không cao.

- Các trạm Hà Đông, Yên Bái, Bãi Cháy, Lạng Sơn, nồng độ tổng lượng ion trung bình một trận mưa giữa mùa mưa và mùa khô có mức chênh lệch lớn.

- Cúc Phương là trạm nền, nồng độ tổng lượng ion trung bình một trận mưa giữa mùa mưa và mùa khô có mức chênh lệch không lớn.

- Mộc Châu và Bắc Quang là 2 trạm có nồng độ tổng ion trung bình trong một trận mưa mùa mưa và mùa khô nhỏ nhất, và mức độ chênh lệch giữa 2 mùa cũng không nhiều.

- Riêng trạm Lạng Sơn do có nhà máy xi măng nằm gần nên canxi ảnh hưởng rất lớn đến hoá nước mưa. Kết quả nghiên cứu thấy rằng cation  $\text{Ca}^{2+}$  làm thay đổi giá trị pH chỉ được tìm thấy ở trạm này

#### Diễn biến thành phần hoá học nước mưa theo lượng mưa

Việc phân tích diễn biến hoá nước mưa được tiến hành cho hai trường hợp: mưa có lượng mưa  $\leq 10$  mm và mưa có lượng mưa  $> 10$  mm.

### Mưa nhỏ hơn 10 mm

- pH có giá trị thường thấp, và nhỏ hơn 5. ở giữa trận mưa, pH xuống thấp nhất. Đồ thị diễn biến đặc trưng là đường cong parabol có giá trị cực trị là min.

-  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  đồ thị tương đối giống nhau và có xu hướng nghịch với đồ thị pH, có nồng độ lớn nhất ở mẫu đầu tiên, sau giảm ở các mẫu tiếp theo, mẫu cuối cùng có nồng độ rất nhỏ. Diễn biến đặc trưng nếu biểu diễn trên đồ thị sẽ là đường cong hypebol (dương).

### Mưa lớn hơn 10 mm

- pH thường có giá trị thường lớn hơn 5. Trạm Lạng Sơn, có pH trung bình ở tất cả các mẫu đều trên 5,5. Trạm Bãi Cháy và Bắc Quang, có giá trị pH trung bình ở các mẫu dưới 5 (Hai trạm này có tỷ lệ mưa axit nhiều nhất). Đồ thị diễn biến đặc trưng là đường cong parabol có giá trị cực trị là min.

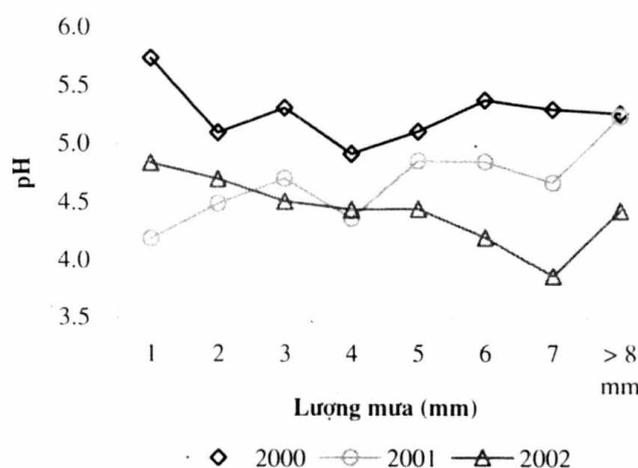
-  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  có nồng độ trung bình các mẫu trong trận mưa lớn hơn nồng độ trung bình các mẫu ở những trận mưa nhỏ hơn 10 mm. Đồ thị diễn biến của hai ion này tương đối giống nhau và có hướng nghịch với đồ thị pH. Đồ thị diễn biến đặc trưng là đường cong hypebol (dương).

### So sánh với trạm đo tự động

Trạm giám sát môi trường không khí tự động đặt ở Cúc Phương có thiết bị tự động lấy mẫu nước mưa và tự động đo pH và độ dẫn điện cho từng mm mưa. Như vậy, cơ chế lấy mẫu và đo pH và độ dẫn điện tương tự như máy lấy mẫu nước mưa của đề tài. Số liệu đo tự động của trạm Cúc Phương được sử dụng để so sánh với số liệu thực đo của đề tài nhưng có khác nhau về thời gian. Số liệu đề tài là số liệu trung bình liên tục từ tháng IX đến tháng XII các năm 2000, 2001, còn của trạm tự động là 2002. Liên tục trong 3 năm, số liệu pH trung bình của các tháng giảm dần và tỷ lệ với lượng mưa giảm dần:

- Từ tháng IX đến tháng XII năm 2000 với lượng mưa 689, pH trung bình là 5,22
- Từ tháng IX đến tháng XII năm 2001 với lượng mưa 489, pH trung bình là 4,75
- Từ tháng IX đến tháng XII năm 2002 với lượng mưa 332, pH trung bình là 4,34

Hình 1. Diễn biến pH tháng trung bình trận (IX-XII) trạm Cúc Phương



Xét sự biến đổi giá trị pH trong từng trận mưa của ba năm số liệu, ta thấy rằng diễn biến pH thay đổi theo từng mm mưa trong một trận mưa của các năm tương đối đồng nhất.

### *Diễn biến theo thời gian (theo mùa)*

Phân tích diễn biến pH và thành phần hoá học nước mưa được thực hiện cho hai mùa (mưa và khô). Đánh giá diễn biến theo thời gian, pH và nồng độ các ion được tính trung bình theo mẫu trận. Hai anion chính có trong nước mưa làm biến đổi giá trị pH là  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Số liệu thu thập từ tháng 8/2000 - 12/2001, giá trị pH trận dao động trong khoảng 3,41 (Cúc Phương) đến 8,1 (Lạng Sơn). Phân bố mưa không đều theo mùa trong năm. Mùa khô, số trận mưa ít, tập trung chủ yếu là mưa nhỏ dưới 10mm, cũng có một số ít trận mưa trung bình (từ 10 đến 30mm). Mưa lớn trên 30 mm và mưa trung bình tập trung chủ yếu vào mùa mưa, với nhiều trận mưa liên tiếp. Trong đề tài, hai giá trị pH được quan tâm, đó là pH < 5,6 và pH < 5. Số liệu cho ở bảng sau

*Bảng 7. Tình hình số liệu mưa mùa khô và mùa mưa*

Trạm	Ngày mưa					Trận mưa				
	Tổng số	pH < 5,6		pH < 5		Tổng số	pH < 5,6		pH < 5	
		Số lượng	%	Số lượng	%		Số lượng	%	Số lượng	%
<b>Mùa khô</b>										
Hà Đông	69	7	10,14	6	8,70	82	27	32,93	16	19,51
Lạng Sơn	51	7	13,73	5	9,80	49	13	26,53	4	8,16
Bãi Cháy	46	19	41,30	9	19,57	42	35	83,33	29	69,05
Bắc Quang	88	43	48,86	25	28,41	85	55	64,71	34	40,00
Yên Bái	60	34	56,67	26	43,33	63	53	84,13	43	68,25
Cúc Phương	74	12	16,22	5	6,76	64	38	59,38	19	29,69
Mộc Châu	57	21	36,84	12	21,05	53	20	37,74	13	24,53
<b>Toàn vùng</b>	<b>180</b>	<b>126</b>	<b>70,00</b>	<b>102</b>	<b>56,67</b>	<b>438</b>	<b>241</b>	<b>55,02</b>	<b>158</b>	<b>36,07</b>
<b>Mùa mưa</b>										
Hà Đông	116	21	18,10	11	9,48	146	20	13,70	10	6,85
Lạng Sơn	88	9	10,23	2	2,27	98	22	22,45	10	10,20
Bãi Cháy	106	23	21,70	15	14,15	122	42	34,43	17	13,93
Bắc Quang	135	42	31,11	29	21,48	181	64	35,36	38	20,99
Yên Bái	106	37	34,91	30	28,30	126	92	73,02	55	43,65
Cúc Phương	101	29	28,71	14	13,86	133	78	58,65	43	32,33
Mộc Châu	111	12	10,81	5	4,50	141	36	25,53	17	12,06
<b>Toàn vùng</b>	<b>225</b>	<b>151</b>	<b>67,11</b>	<b>106</b>	<b>47,11</b>	<b>947</b>	<b>354</b>	<b>37,38</b>	<b>190</b>	<b>20,06</b>

### **NHẬN XÉT TRÊN TOÀN VÙNG**

- Số ngày mưa của mùa mưa gấp 1,5 lần số ngày mưa của mùa khô và số trận mưa của mùa mưa gấp hơn 2 lần số trận mưa của mùa khô. Số ngày mưa axit cả hai

mùa không chênh lệch nhiều, tỷ lệ số ngày mưa axit trên tổng số ngày mưa của hai mùa đều xấp xỉ 70%. Số trận mưa axit mùa khô (249 trận) bằng 2/3 số trận mưa axit mùa mưa (346 trận). Tỷ lệ mưa axit theo mùa là 55% số trận mưa axit xuất hiện vào mùa khô và 37,4% số trận mưa axit xuất hiện vào mùa mưa. Theo ngày, các trận mưa axit có pH < 5 của hai mùa cũng tương đối như nhau nhưng tỷ lệ lại rất chênh lệch, mùa mưa có 20% ngày có số trận mưa axit và mùa khô là 36,1%.

- Mùa khô, trạm có tỷ lệ mưa axit nhiều nhất là Yên Bái (84%), Bãi Cháy (83%), số trận mưa axit có pH < 5 ở hai trạm này xấp xỉ 70%, Bãi Cháy (69%), Yên Bái (68%); trạm có tỷ lệ mưa axit nhỏ nhất là Lạng Sơn (27%), số trận mưa axit pH < 5 ở trạm này là 8%.

- Mùa mưa, trạm có tỷ lệ mưa axit nhiều nhất vẫn là Yên Bái (73%), số trận mưa axit có pH < 5 ở trạm này là 44%; trạm có tỷ lệ mưa axit nhỏ nhất là Hà Đông (14%), số trận mưa axit pH < 5 ở trạm này là 7%.

Ngoài những nhận xét trên, một số trạm có diễn biến đặc biệt được bàn luận

### ***Trạm Lạng Sơn***

Lạng Sơn là trạm duy nhất có pH trung bình mùa mưa (5,34) nhỏ hơn pH trung bình mùa khô (5,38), tuy mức độ chênh lệch này là rất nhỏ (0,04 đơn vị). Trạm có 16 ngày mưa cho cả hai mùa mưa và khô ở bảng 9 với tổng 35 trận mưa axit, số trận mưa axit có pH < 5,6 chiếm tỷ lệ nhỏ 23,8%, số trận mưa có pH < 5 chiếm 9,52%. Các trận mưa axit phần lớn có lượng mưa < 10mm.

### ***Trạm Bãi Cháy***

Có độ chênh lệch giá trị pH theo mùa rõ nét nhất, mùa mưa pH trung bình là 5,41, trong khi mùa khô pH trung bình là 4,43.

### ***Trạm Bắc Quang***

Trạm mưa nhiều nhất và cũng có tỷ lệ số trận mưa axit chiếm tới 44,7%, với 85 ngày, 119 trận mưa axit. Số trận mưa có pH < 5 là 27,1%. Gần 2/3 trận mưa axit có lượng mưa nhỏ (< 10mm). Các trận mưa axit cũng tập trung chủ yếu vào mùa khô, khi đón gió Đông Bắc.

- Giá trị pH dao động trong khoảng 3,76 - 7,16, pH trung bình là **5,28**

- Nồng độ  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  dao động trong khoảng 0,003– 49,578 mg/L, với nồng độ trung bình là 1,097 mg/L.

- Nồng độ  $\text{NO}_3^-$  dao động trong khoảng 0,004 – 19,132 mg/L, với nồng độ trung bình 0,494 mg/L.

### ***Trạm Yên Bái***

Trạm chịu ảnh hưởng nhiều của các hoạt động tại chỗ và hiệu ứng địa hình (từ đồng bằng Sông Hồng) nên trạm có có tỷ lệ mưa axit lớn nhất, có 71 ngày, 145 trận mưa axit trên tổng số 166 ngày, 189 trận mưa. Như vậy số trận mưa axit chiếm 76,7%

và có tới 4/5 số trận mưa axit này rơi vào những trận mưa có lượng mưa nhỏ dưới 10mm. Số trận mưa có pH < 5 rất lớn, chiếm 51,85%.

- Giá trị pH dao động trong khoảng 3,76 - 7,5, pH trung bình là 4,87

- Nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  dao động trong khoảng 0,141 - 25,321 mg/L, với nồng độ trung bình 1,805 mg/L.

- Nồng độ  $\text{NO}_3^-$  dao động trong khoảng 0,015 - 10,805 mg/L, với nồng độ trung bình 0,565 mg/L.

### **Trạm Cúc Phương**

Trạm có tỷ lệ số trận mưa axit khá lớn, có 33 ngày với 116 trận mưa axit, chiếm 58,9% trong đó có 31,5% số trận mưa axit có pH < 5. Trong số các trận mưa axit có trên 2/3 trận mưa axit có lượng mưa nhỏ dưới 10mm). Các trận mưa chiếm tỷ lệ đương đối bằng nhau ở cả hai mùa trong năm.

- Giá trị pH dao động trong khoảng 3,41 - 7,32, pH trung bình là 5,13

- Nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  dao động trong khoảng 0,011 - 24,703 mg/L, với nồng độ trung bình 1,431 mg/L.

- Nồng độ  $\text{NO}_3^-$  dao động trong khoảng 0,016 - 26,602 mg/L, với nồng độ trung bình 0,835 mg/L.

### **So sánh với một số trạm nghiên cứu mưa axit của hệ thống khác**

Hiện tại, ngoài hệ thống trạm nghiên cứu mưa axit của đề tài, ở phía Bắc Việt Nam còn có một số hệ thống giám sát mưa axit khác. Kết quả giá trị pH và nồng độ của một số ion của hệ thống giám sát lắng axit quốc tế Đông Á (hai trạm) và 2 trạm có vị trí tọa độ tương đương của đề tài được so sánh cùng với trạm Cúc Phương là trạm nền không khí của miền Bắc. Kết quả so sánh ở bảng sau.

**Bảng 8. Số liệu pH và nồng độ một số ion trung bình mùa năm 2001 ( $\mu\text{eq/L}$ )**

Trạm	pH		nss- $\text{SO}_4^{2-}$		$\text{NO}_3^-$		$\text{NH}_4^+$		nss- $\text{Ca}^{2+}$		Ghi chú
	Mưa	Khô	Mưa	Khô	Mưa	Khô	Mưa	Khô	Mưa	Khô	
Yên Bái	4,94	4,62	25,46	53,89	7,89	12,84	21,09	40,01	14,01	25,59	*
Hoà Bình	5,17	4,67	23,49	50,56	9,46	9,62	8,95	16,66	17,49	35,19	**
Hà Nội	5,85	5,67	24,33	75,01	7,00	13,19	15,32	47,19	18,71	47,92	**
Hà Đông	5,75	4,87	14,74	82,29	8,39	31,02	21,71	71,05	11,78	49,16	*
C. Phương	4,99	4,72	32,02	37,51	13,23	14,64	8,57	9,96	26,05	28,12	*

**Ghi chú:** \*\* Trạm nghiên cứu mưa axit trong hệ thống Đông Á; \* Trạm nghiên cứu mưa axit của đề tài

Trạm Hoà Bình nằm trên cùng một tuyến và ở vị trí giữa trạm Hà Đông và Yên Bái và Mộc Châu. Với vị trí như vậy, Hoà Bình có kết quả phân tích nồng độ hoá nước mưa mang đặc điểm giống với trạm Yên Bái. Nồng độ các ion có mặt trong nước mưa của trạm Hoà Bình thấp hơn trạm Yên Bái và như vậy đồng nghĩa với việc có giá trị pH

cao hơn. Trạm Láng-Hà Nội, nằm ở trung tâm thành phố được so sánh với trạm Hà Đông. Nồng độ ion trong nước mưa của Hà Nội rất cao và có mức độ chênh lệch lớn giữa hai mùa.

## KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu hai năm từ hệ thống trạm trong đề tài, một vài nhận xét được đưa ra về diễn biến hiện trạng mưa axit ở khu vực Bắc Bộ như sau:

- Mưa axit đã xuất hiện trên toàn bộ khu vực nghiên cứu của đề tài. Phần lớn pH trung bình của các trận mưa ở các trạm trong thời gian nghiên cứu đều nằm dưới 5,6. Đặc biệt vào mùa khô có 5/7 trận có pH trung bình nhỏ hơn 5, vào mùa mưa ngoại trừ trạm Hà Đông có pH=5,7, pH trung bình mùa của các trạm tuy lớn hơn 5 nhưng đều ở dưới mức 5,6.

- Mưa axit tập trung chủ yếu vào giai đoạn mùa khô trong năm. Vào mùa mưa, khi xuất hiện các trận mưa axit thì các trận mưa này cũng nằm chủ yếu vào đầu và cuối mùa. Đa phần các trận mưa axit đều rơi vào các trận mưa nhỏ dưới 10 mm.

- pH nước mưa và nồng độ ion có trong nước chịu ảnh hưởng rất lớn của điều kiện địa hình, địa chất, khí hậu (đặc biệt là gió) và các hoạt động công nghiệp, giao thông, phát triển đô thị. Trạm chịu ảnh hưởng lớn nhất của khí hậu biển là trạm Bãi Cháy khi mùa khô có tới 83,3% số trận mưa là axit thì mùa mưa số trận axit chỉ chiếm 34,4%. Trạm Yên Bái chịu ảnh hưởng của yếu tố địa hình là trạm có tỷ lệ mưa axit nhiều nhất (76%).

- Tổng nồng độ các ion trong nước mưa của các trạm phụ thuộc rất nhiều vào vị trí địa lý của từng trạm. Hà Đông là một trạm có tỷ lệ mưa axit nhỏ nhất nhưng tổng nồng độ các ion trung bình trong một trận mưa của cả hai mùa đều lớn nhất, khác với các trạm khác tỉ lệ tổng ion trung bình tỉ lệ nghịch với lượng mưa.

- Các thành phần ion chủ yếu trong nước mưa là  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Tỷ lệ các thành phần  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$  là những ion chính gây ảnh hưởng đến độ biến thiên pH nước mưa.

- Nồng độ ion trong nước mưa phụ thuộc vào lượng mưa. Mùa mưa nồng độ trung bình các ion trong một trận mưa thường rất thấp. Mùa khô giá trị này thường cao gấp 2 lần mùa mưa, cá biệt có trạm Hà Đông, giá trị nồng độ trung bình các ion trong một trận mưa mùa khô cao gấp 4 lần mùa mưa.

Các nhận xét này chỉ đại diện cho 2 mùa mưa quan trắc liên tục từ tháng 8/2000 đến hết tháng 12/2001 cho thấy rằng, nếu để đánh giá hiện trạng thì được nhưng đánh giá cho xu thế diễn biến thì cần phải có nhiều năm số liệu hơn nữa. Việc so sánh số liệu năm 2000, 2001 của Cúc Phương trong đề tài với số liệu năm 2002 của Cúc Phương theo trạm tự động cho thấy sự hợp lý giữa đo đạc của đề tài với thiết bị tự động và các nhận xét là có cơ sở khoa học.

Đánh giá bản chất nước mưa là đánh giá mối tương quan giữa các đại lượng pH, EC và các thành phần hoá học quan trọng trong nước mưa. Bản chất các ion tồn tại trong nước mưa đã được nghiên cứu, chúng ta chỉ làm rõ nghĩa, chúng được tăng từ đâu, từ nguồn nào và mức độ cao trong nồng độ đã cần thiết phải kiểm soát hay không.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hồng Khánh và nnk., *Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng, dự báo xu thế diễn biến và đề xuất các giải pháp kiểm soát mưa axit ở Bắc Bộ Việt Nam*, 2003, Chương 4 Kết quả Đề tài độc lập cấp Nhà nước.
2. Nguyễn Hồng Khánh, *Giám sát môi trường không khí và nước nền ở Việt Nam-Lý luận và thực tiễn áp dụng*, NXB Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 2003, 280tr.
3. Nguyễn Hồng Khánh, *Nghiên cứu thiết lập hệ thống monitoring môi trường không khí Hà nội dựa trên cơ sở hiện trạng và dự báo môi trường đến 2010*, Luận án TS Kỹ thuật Môi trường, Đại học Xây dựng Hà Nội, 1996.
4. Nguyễn Hồng Khánh và nnk, *Nghiên cứu đánh giá hiện trạng pH nước mưa-vùng có số liệu đo đạc tại miền Bắc Việt Nam*, 1993. Kết quả Đề tài của Tổng cục Khí tượng Thủy văn.
5. Nguyễn Hồng Khánh, Trần Sơn và Nguyễn Quốc Tuấn, *Sổ tay quan trắc và phân tích mưa axit*, Bản thảo lần 1, Cục Môi trường 12/2002, 45tr.
6. EANET – Report on the Acid Deposition Monitoring of East Asia network (EANET) during the *Preparatory Phase*, August, 2000, 100tr.
7. World Metereological Organisation (WMO), *Tropospheric Chemistry and air pollution - Technical Note No.276*, 1982, 150tr.
8. World Metereological Organisation (WMO), *Observation and measurement of atmospheric pollution- Special Environmental Report No.3*, 1974, 900tr.
9. World Metereological Organisation (WMO), *Operations manual for sampling and analysis techniques for chemical constituents in air and precipitation*, Technical Note No.299, 1974, 200tr.
10. E. Meszaros, *Atmospheric Chemistry*, Elvesier Press. 1981, 300tr.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XX, N<sub>o</sub>2, 2004

## VARIATION ASSESSMENT AND ORIGIN ANALYSIS OF RAINWATER CHEMISTRY ON THE NORTHERN PART OF VIETNAM (FROM NINHBINH UPWARD)

**Nguyen Hong Khanh**

*Institute of Environmental Technology  
Vietnamese Academy of Science and Technology*

The aim of this paper is to summarize the results of a study on the variation and trend of rainwater chemistry for the Northern Vietnam in framework of the State Research Project "Research, assessment and suggestion of the control measures on acid rain in Northern Part of Vietnam", 2000-2002. The network station (7 stations) has been covered the whole territory representing for the mountain, rural, urban and coastal regions of North Vietnam. Rainwater chemistry was carried out in the mentioned regions by using semi-automatic collectors. Data resulted show that acid rain has occurred on the total study network. The variations (both spatial and temporal) of rainwater chemistry are closely related with topography, air emission and air circulation. Acid rain is even found at the Bac Quang being the "bag" rainfall region of North Vietnam.

Key words: Rainwater chemistry; acidity, Vietnam.